IFW

03500.017297

O I P E JC10
FEB 22 2005
PATENT & TRADEMARK OFFICE

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Pamela R. Schwartz
KENICHI YAMAGUCHI ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: 1774
Application No.: 10/678,143	)	
	:	
Filed: October 6, 2003	)	
	:	
For: RECORDING MEDIUM FOR	)	
INK AND METHOD FOR	:	
PRODUCING THE SAME	)	February 22, 2005

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2002-162910 Japan, filed June 4, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Brian L. Klock
Attorney for Applicants
Registration No.: 36,570

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

JMC/gmc

DC_MAIN 193981v1

Appln. No. 10/610,14- CF017291
Filed- 10/06/03 US
Group-1774

日本国特許庁 Kenichi Yamaguchi
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 6月 4日

出願番号
Application Number: 特願2002－162910

ST. 10/C]: [JP2002－162910]

出願人
Applicant(s): キヤノン株式会社

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

2005年 1月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 小川 洋

出証番号 出証特2005－3000049

【書類名】　特許願
【整理番号】　4728041
【提出日】　平成14年 6月 4日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　C09D 11/00
B41J 02/01
B41J 02/04
B41M 05/00
【発明の名称】　インクジェット用被記録媒体及び被記録媒体の製造方法
【請求項の数】　8
【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　森屋　研一
【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　近藤　祐司
【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　三東　剛
【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　佐藤　元昭

【発明者】
【住所又は居所】　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
【氏名】　飯田　茂平
【特許出願人】
【識別番号】　000001007
【氏名又は名称】　キヤノン株式会社
【代理人】
【識別番号】　100077698
【弁理士】
【氏名又は名称】　吉田　勝広
【選任した代理人】
【識別番号】　100098707
【弁理士】
【氏名又は名称】　近藤　利英子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】　010135
【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】　明細書　1
【物件名】　要約書　1
【包括委任状番号】　9703883
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　インクジェット用被記録媒体及び被記録媒体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　基材に一以上の層が積層され、その最表層としてアルミナ水和物を含有するインク受容層を有するインクジェット用被記録媒体において、少なくともインク受容層側の基材表面がカチオン化処理されており、且つ、該カチオン化処理がされた側に下塗り層を有し、該下塗り層に積層して最表層のインク受容層が設けられていることを特徴とするインクジェット用被記録媒体。

【請求項２】　更に、インク受容層側とは反対の基材の裏面側に、下塗り層と、それに積層された裏面層が設けらている請求項１に記載のインクジェット用被記録媒体。

【請求項３】　前記インク受容層の表面が、光沢面である請求項１に記載のインクジェット用被記録媒体。

【請求項４】　前記インク受容層の乾燥塗工量が、３０ｇ／m^{2}より多く５０ｇ／m^{2}以下である請求項１に記載のインクジェット用被記録媒体。

【請求項５】　前記下塗り層が、顔料とバインダとを含んでなる請求項１に記載のインクジェット用被記録媒体。

【請求項６】　前記基材が、木材パルプ及び／又は古紙パルプを主成分としてなる請求項１に記載のインクジェット用被記録媒体。

【請求項７】　請求項１に記載のインクジェット用被記録媒体の製造方法であって、少なくともインク受容層側の表面がカチオン化処理されている基材上に下塗り層を形成する工程と、該下塗り層に表面処理を施す表面処理工程と、少なくともアルミナ水和物とポリビニルアルコールを含有する形成材料でインク受容層を形成する工程と、該インク受容層をキャストする工程とを有し、上記表面処理工程が、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上の化合物を含有する塗工液を下塗り層に塗工した後、該下塗り層を乾燥する第１の表面処理工程と、該第１の表面処理工程による処理を施した下塗り層にホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有する塗工液を塗工する第２の表面処理工程

を有し、且つ、該第２の表面処理工程で塗工した塗工液によって下塗り層が湿潤状態にある間にインク受容層を形成することを特徴とするインクジェット用被記録媒体の製造方法。

【請求項８】　前記インク受容層をキャストする工程で、インク受容層の形成材料が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面に圧接して乾燥することでインク受容層の表面に光沢面を形成する請求項７に記載のインクジェット用被記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被記録媒体、特にインクジェット記録に適する被記録媒体、及び被記録媒体の製造方法に関する。より具体的には、良好な光沢面を有し、且つ、特に高湿下に保持した場合に生じる傾向のある染料移動による画像劣化や、印刷画像掲示時の光による画像劣化が抑制され、印刷画像の経時安定性に優れたインクジェット用被記録媒体、及び被記録媒体の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

インクジェット記録方式では、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙等の被記録媒体に付着させ、画像、文字等の記録が行われる。かかるインクジェット記録方式を適用した装置では、高速低騒音での記録が可能、画像の多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、又、特別な現像、定着処理が不要等の特徴があり、更に低価格であることから、各種画像の記録装置として、情報機器の出力装置を始め各種用途において急速に普及している。そして、記録の高速化、高精細化等の記録特性の向上に伴って、記録装置、記録方式の改良が行われ続けている。近年では、インクの小液滴化や改良も大幅に進み、画像の高画質化が一段と進み、フォトプリンタと呼ばれる高画質インクジェットプリンタに代表されるように、銀塩写真と比較しても遜色のない画像が得られるようになり、デジタルカメラ等で撮影した画像をインクジェットプリンタで印刷するユーザーも増加している。

【０００３】

フォトプリンタにおいては、微妙な色彩表現を可能とするために、シアン、マゼンタ、イエローの３色の他に、ブラックを始めとして、複数の淡色インクが加えられている場合が多く、画像形成にあたって、多量のインクが吐出されて被記録媒体に多量のインクが付着することになる。このため、フォトプリンタに使用される被記録媒体には、高速に且つ多量にインクを吸収できる機能が求められる。このため、インク受容層を有する被記録媒体が一般的に使用されているが、従来より提案されている水溶性樹脂や膨潤性樹脂を主成分とするインク受容層を有する被記録媒体では、フォトプリンタに対応するには高速インク吸収性能に難があるため、シリカ等の無機顔料を含有させたインク受容層を有する被記録媒体が使用される場合が多い。

【０００４】

近年、インク吸収性が良好で、高画質画像を得ることが可能な被記録媒体の一つとして、無機顔料にアルミナ水和物を用いたインク受容層を有する被記録媒体が提案されている。例えば、特開平２－２７６６７０号公報、同４－３７５７６号公報、同５－３２０３７号公報、同７－８２６９４号公報、同７－２３２４７３号公報、同８－１３２７３１号公報、同９－６６６６４号公報、同９－７６６２８号公報、特開２００１－１３８６２８公報、米国特許第４，８７９，１６６号明細書、同５，１０４，７３０号明細書等々が挙げられる。これらに開示されているアルミナ水和物を用いたインク受容層を有する被記録媒体では、アルミナ水和物が正電荷を有しているため、インク中の色材である染料の定着が良好で、しかも透明性がよいので、印字濃度が高く、発色性の良い画像が得られ、且つ表面光沢が高く、写真調画像が得られる等、従来の被記録媒体に比べて優れた長所を有している。

【０００５】

又、デジタルカメラの普及等により、これらの画像情報を記録するための被記録媒体に対しては、より銀塩写真に近い画像を得るため、高画質化と同時に、写真調の光沢感も求められるようになってきている。上記に挙げた提案に開示されているように、アルミナ水和物を用いたインク受容層を有する被記録媒体におい

ては、その基材がフィルムである場合に、アルミナ水和物を含む塗工液を塗工してインク受容層を形成することで、写真調の光沢感を有する画像を得ている。これに対して、基材が繊維状基体、即ち、紙である場合は、インク受容層の形成にアルミナ水和物を含む塗工液を使用しても写真調の光沢感が得られず、インク受容層に光沢感を付与するため、スーパーカレンダー法やキャスト法といった方法が用いられている。この場合、キャスト法によって処理された被記録媒体の方が、銀塩写真に近い光沢感を有する画像が与えられる。例えば、特開平６－７９９６７号公報、特開２００１－１３８６２８公報等に、アルミナ水和物を用いたインク受容層を有する被記録媒体において、キャスト法を用いることで、高光沢感を有する被記録媒体が得られることが開示されている。

【０００６】

又、特許第３２０４７４９号公報や特開平８－２３０３１１号公報等に、高い色再現性と色濃度を得ること、或いは、画像の耐水性を向上させることを目的として、被記録媒体インク受容層中、或いはインク受容層と積層している下層中に、これらの層の形成材料である顔料や高分子結着材等に添加して、染料定着材としてのカチオン性高分子材料を用いることが記載されている。

【０００７】

又、特開平１１－１０５４１４号公報には、基材とインク受容層との間に下塗り層を有し、該下塗り層が、水溶性のカチオン樹脂を少なくとも一種含有してなる記録媒体が記載されている。又、特開昭６３－２６４３９１号公報及び特開平２－１１３９８６号公報には、キャスト法を用いた提案がなされている。

【０００８】

上記のように、フォトプリンタに対応させるためには、高速に且つ多量にインクを吸収することができる被記録媒体が必要であり、且つ、形成される画像が堅牢性を有するものとなる被記録媒体が必要である。これに対して、無機顔料をインク受容層に主として含有させた被記録媒体において、十分なインク吸収性を得るためには、インク受容層の乾燥塗工量を多くするのが一般的である。しかしながら、乾燥塗工量を多くすると、インク受容層にクラックが発生し易くなり、得られる画像品位が損なわれるという問題がある。一方、クラックの発生を低減す

るために、乾燥速度を遅くすると、生産性が著しく低下するという問題が生じる。又、クラックの発生を低減するために、インク受容層を形成するバインダを増量させる方法もあるが、この場合には、インク受容層のインク吸収性が低下し、且つドットの広がりや細線の太りが生じ、高画質画像が得られなくなる。

【０００９】

特開平７－７６１６１号公報に、インク吸収性が良好で、クラック発生の抑制された被記録媒体として、アルミナ水和物、ポリビニルアルコール、ホウ酸又はホウ酸塩を特定量含有したアルミナゾル塗工液を基材に塗工して、インク受容層を形成した記録シートが提案されている。かかる提案において、インク受容層の乾燥塗工量としては、２３ｇ／m^2が示されているに過ぎないが、当然に、２５ｇ／m^2以上、例えば、インク受容層の乾燥塗工量を３５ｇ／m^2と多くし、厚くした場合にクラックを発生させないようにするためには、含有させるホウ酸又はホウ酸塩の量を多くする必要があると考えられる。しかし、ホウ酸又はホウ酸塩は、バインダとして使用するポリビニルアルコールのゲル化剤として作用するため、ホウ酸又はホウ酸塩の含有量を多くすると、通常の生産過程において、塗工液は長時間使用されるので、その間に塗工液の粘度が上昇してしまい、又、ゲル化物も発生することが起こる。このため、塗工液の交換や、コーターヘッドの清掃等が必要となって、生産性が著しく低下してしまい、又、生産工程（塗工液、塗工量等）の十分なる管理も必要となってくる。即ち、インクの吸収性を向上させるためにインク受容層の乾燥塗工量を多くし、且つ、インク受容層のクラック発生を抑制させる目的で、ホウ酸又はホウ酸塩を増加させることは、かなりの生産性の低下を招くという、実用上の問題が生じてくる。

【００１０】

特開平１１－２９１６２１号公報には、上記のような生産工程の管理について特に配慮することなく、塗工液の安定性を保ちつつ、クラック発生の防止性があり、インク吸収性に優れた記録シートとして、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上、及び紙表面処理剤により表面処理された基材上に、ベーマイト及びポリビニルアルコールを含有するインク受容層を有する記録シート及びその製造方法が提案されている。この提案において用いられている紙表面処理剤

とは、表面紙力剤又は表面サイズ剤のことである。しかし、本発明者らの検討によれば、その塗工量は１ｇ／m^2程度と少なく、このような量では、当然に、原紙（基材）のセルロースパルプ繊維や地合いを完全に覆うことができず、インク受容層の塗工時に、その繊維や地合いに起因する塗りムラ（スジ状欠陥等）が生じ易く、インク受容層中、若しくはインク受容層表面近傍や表面にセルロースパルプ繊維が存在していることになるので、この提案の記録シートにキャスト処理を施したとしても、良好且つ均質なキャスト面、即ち、写真調の高光沢面を得ることはできないという問題が生じる。更に、この提案のように、ホウ酸やホウ酸塩で基材を処理した後、インク受容層を設ける技術が種々開示されているが（特開平４−２２３１９０号公報、同５−１０４８４８号公報参照）、何れも上記の場合と同様に、キャスト処理を施したとしても、良好且つ均質な写真調の高光沢面が得られないという問題がある。

【００１１】

特開平１１−８１１９０号公報等に提案されているように、少なくとも高光沢を得るキャストコート紙を得るためには、基材表面のセルロースパルプ繊維を覆う層の形成が重要となる。このようなものとして、セルロースパルプ繊維を覆う層としてインク受容層が設けられ、その上にキャスト処理によって塗設されたアルミナ水和物とポリビニルアルコール含有の光沢発現層を有する記録シートが提案されている（特開昭６３−２６５６８０号公報、特開平２−２７４５８７号公報、同５−５９６９４号公報、特開２０００−１９８２６８公報参照）。これらの技術について本発明者らが検討したところ、この光沢発現層の乾燥塗工量が２５ｇ／m^2以上、例えば、３５ｇ／m^2と厚くして形成すると、良好な光沢性は得られるものの、インク受容層にクラックの発生がみられることがわかった。しかし、クラックが発生するものの、例えば、乾燥塗工量が２０ｇ／m^2である場合に比べて、フォトプリンタでの印字濃度は高かった。これは、乾燥塗工量が２０ｇ／m^2である場合には、フォトプリンタから多量に吐出されたインク中の染料が、アルミナ水和物を含む光沢発現層だけでは定着しきれずに、インク受容層にまで拡散したため高い印字濃度が得られなかったのに対して、乾燥塗工量を３５ｇ／m^2と厚くした場合は、光沢発現層だけでインク染料が定着されるため、印

字濃度が高くなったものと推測された。

【００１２】

又、特開２０００－７３２９６公報に、セルロースパルプ繊維を覆う層として硫酸バリウム又はアルミナを含有する多孔質層を有し、且つ該多孔質層にホウ砂を含有させた紙が提案されている。しかし、本発明者らが検討したところ、この提案の紙を基材として、先に説明した特開平７－７６１６１号公報の実施例に記載のインク受容層を、乾燥塗工量３５ｇ／m^2と厚くして形成し、キャスト処理を行った場合には、良好な光沢性が付与されるものの、クラック発生がみられることがわかった。即ち、セルロースパルプ繊維や地合いを完全に覆う層を有し、その層をホウ酸やホウ酸塩で処理した後に、アルミナ水和物等の無機顔料、ポリビニルアルコール、及びホウ酸やホウ酸塩を含有するインク受容層を形成したとしても、クラックの発生が抑制された乾燥塗工量の多いインク受容層を形成するのは困難であった。以上のように、従来技術の組み合わせでは、フォトプリンタによる記録に対応できる多量のインクを迅速に吸収でき、しかもインク受容層にクラックの発生のない被記録媒体を得るのは困難であった。

【００１３】

更に、特開平１１－１０５４１４号公報の実施例に記載されているカチオン性樹脂の下塗り層付基材上に、アルミナ水和物を主材とするインク受容層を乾燥塗工量３５ｇ／m^2で形成し、キャスト処理を行って得られる被記録媒体について検討したところ、光沢感が喪失し、インク受容層の表面にクラックの発生がみられた。即ち、カチオン性樹脂で処理された基材上には、シリカやホワイトカーボンを主材とするインク受容層を形成することはできるものの、アルミナ水和物を主材とするインク受容層を形成してもクラックの抑制された乾燥塗工量の多いインク受容層を形成するのは困難であることがわかった。

【００１４】

又、特開昭６３－２６４３９１号公報及び特開平２－１１３９８６号公報に、キャスト法を用いた提案がなされているが、前者は、カチオン性高分子電解質を含む水溶液で処理した後、加熱した仕上表面に圧着して乾燥されたものであるため、印字した際に表面に存在するカチオン性高分子電解質がインクに再溶解する

ことによって、印字部分の表面形状が粗面化され、印字部分の光沢感が喪失されてしまい、画像の鮮明性が低下してしまうという問題があった。又、後者は、インク受容層に使用されるヒュームドシリカを使用していることから、光沢感は得られるものの、インクの吸収性、特に重色印字した際のインクの吸収性に劣り、又、乾燥性も悪化するという問題があった。

【００１５】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高速に且つ多量のインクを吸収できるインク吸収性能を有し、発色性に優れ、インク受容層のクラック発生が抑制された高品質画像の形成が可能な、生産性に優れるインクジェット用被記録媒体、及び被記録媒体の製造方法を提供することにある。又、本発明の目的は、とりわけ、高湿下に画像を保持した場合に生じる傾向があった染料移動による画像劣化の発生、及び印刷画像掲示時の光による画像劣化の発生が抑制され、且つ、印刷画像の経時安定性に優れたインクジェット用被記録媒体、及び被記録媒体の製造方法を提供することにある。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。即ち、本発明は、基材に一以上の層が積層され、その最表層としてアルミナ水和物を含有するインク受容層を有するインクジェット用被記録媒体において、少なくともインク受容層側の基材表面がカチオン化処理されており、且つ、該カチオン化処理がされた側に下塗り層を有し、該下塗り層に積層して最表層のインク受容層が設けられていることを特徴とするインクジェット用被記録媒体である。又、本発明の別の実施形態は、上記のインクジェット用被記録媒体の製造方法であって、少なくともインク受容層側の表面がカチオン化処理されている基材上に下塗り層を形成する工程と、該下塗り層に表面処理を施す表面処理工程と、少なくともアルミナ水和物とポリビニルアルコールを含有する形成材料でインク受容層を形成する工程と、該インク受容層をキャストする工程とを有し、上記表面処理工程が、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上の化合物を含有

する塗工液を下塗り層に塗工した後、該下塗り層を乾燥する第１の表面処理工程と、該第１の表面処理工程による処理を施した下塗り層にホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有する塗工液を塗工する第２の表面処理工程を有し、且つ、該第２の表面処理工程で塗工した塗工液によって下塗り層が湿潤状態にある間にインク受容層を形成することを特徴とするインクジェット用被記録媒体の製造方法である。

【００１７】

【発明の実施の形態】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

本発明にかかる被記録媒体は、基材上に設けられた一以上の層を有し、その最表層にアルミナ水和物を含有するインク受容層が形成され、少なくとも、該インク受容層側の基材表面がカチオン化処理され、インク受容層に積層された下塗り層を有することを特徴とする。以下に、本発明にかかる被記録媒体を構成する基材、インク受容層及び下塗り層、及びこれらの製造方法について説明する。

【００１８】

本発明に用いる基材の好適なものとしては、被記録媒体の表面に光沢面を形成するためのキャスト工程において行なうインク受容層の乾燥時に、水や溶剤成分が基材裏面から蒸発し得るものが挙げられるが、特に繊維状基体、即ち、紙が好ましい。紙としては、ＬＢＫＰ、ＮＢＫＰ等の化学パルプ、ＧＰ、ＰＧＷ、ＲＭＰ、ＴＭＰ、ＣＴＭＰ、ＣＭＰ、ＣＧＰ等の機械パルプ、ＤＩＰ等の古紙パルプ、等の木材パルプ、ケナフ、バガス、コットン等の非木材パルプ、等のパルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダ及びサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を１種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種装置で製造された原紙や、上記のようにして得られた原紙に、澱粉、ポリビニルアルコール等でのサイズプレスやアンカーコート層を設けた原紙や、これらの原紙に更にコート層を設けた、アート紙、コート紙、キャストコート紙等の塗工紙、等を用いることができる。

【００１９】

本発明にかかる被記録媒体は、上記のような原紙や塗工紙等の基材の少なくと

もインク受容層側が、カチオン化処理されていることを特徴とする。従って、本発明にかかる被記録媒体を製造する場合には、インク受容層と積層する下塗り層を設ける前に、基材のカチオン化処理をすることが必要となる。カチオン化処理は、下記に列挙するようなカチオン性物質を少なくとも１種類含有する処理液を用いて行なうことが望ましい。尚、基材をカチオン化処理する前に必要に応じて、サイズ剤を用いて基材のサイズ調整を行なってもよいし、易接着層等の別層を設けてもよい。更に、基材をカチオン化処理するためのカチオン化物質と基材との接着性を向上させるためにコロナ処理を施してもよい。

【００２０】

本発明で使用するカチオン性物質としては、分子内にカチオン性部分を含むものであれば、特に限られるものではない。例えば、モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルフェニルアンモニウムクロライド、及びエチレンオキサイド付加アンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤や、或いは、アミン塩型のカチオン性界面活性剤、更には、カチオン性部分を含むアルキルベタイン、イミダゾリミウムベタイン、アラニン系等の両性界面活性剤でもよい。

【００２１】

又、カチオン性を有するポリマーやオリゴマーを用いることもできる。カチオン性を有するポリマー或いはオリゴマーとしては、例えば、ポリアクリルアミドのカチオン変性物、或いはアクリルアミドとカチオン性モノマーの共重合体、ポリエチレンイミン、ポリアミドーエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミンポリアミドエピクロルヒドリン、ポリビニルピリジニウムハライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、ポリアミドアミン、ポリエポキシアミン、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、又、各種ポリアミン系樹脂、例えば、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン等が挙げられる。

【００２２】

更に、ビニルピロリドン系モノマーの単独、或いは他の一般的なモノマーとの共重合体、ビニルオキサゾリドン系モノマーの単独、或いは他の一般的なモノマ

ーとの共重合体、ビニルイミダゾール系モノマーの単独、或いは他の一般的なモノマーとの共重合体等が挙げられる。上記の一般的なモノマーとしては、例えば、メタクリレート、アクリレート、アクリロニトリル、ビニルエーテル、酢酸ビニル、エチレン、スチレン等が挙げられる。

【００２３】

これらカチオン性物質の中でも、ベンジル基を有する（メタ）アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩や、（メタ）アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物や共重合体等のカチオン性樹脂が特に好ましい。

【００２４】

特に限定しないが、カチオン化処理に使用するカチオン性物質の量は、固形分換算で０．１～５ｇ／m^2であることが望ましい。更には、０．５～３ｇ／m^2であることがより好ましい。０．１ｇ／m^2未満であるとカチオン化処理した効果が十分に得られず、高湿下での染料移動による画像劣化が生じる場合がある。０．５ｇ／m^2未満であると高温高湿下での染料移動による画像劣化が生じる場合がある。一方、５ｇ／m^2よりも多いと、高湿下での染料移動による画像劣化を抑制するには過剰量であり、カチオン性物質による処理量に見合った効果が得られないばかりか、基材表面のカチオン性物質量が過剰であるために、印刷画像掲示時の光による画像劣化を生じるという別の問題を生じる恐れがある。

【００２５】

更に、本発明にかかる被記録媒体の好ましい形態としては、写真調画像の形成を可能とする、少なくとも一方の表面に光沢面が設けられたものが挙げられるが、この場合に、基材のカチオン化処理に使用するカチオン性物質の量が５ｇ／m^2よりも多いと、光沢面の面性や光沢性が低下する恐れがある。これは、光沢面を形成する場合には、例えば、被記録媒体の最表層となるインク受容層の形成材料が湿潤状態にある間に、加熱した鏡面に圧接させて乾燥させる等の方法で行なわれるが、この際にカチオン化処理に用いるカチオン性物質の量が多いと、カチオン化処理層が厚く、気密性が高くなるため、被記録媒体の光沢面の面性や光沢性が低下する場合がある。更に、３ｇ／m^2よりも多いと、０．５～３ｇ／m^2である場合と比較して、若干、面性や光沢性の低下がみられる。

【００２６】

基材表面をカチオン化処理する方法としては、従来より公知の方法を使用すればよく、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、ゲートロールコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、カーテンコーター法、エアーナイフコーター法、スプレーコーター法、（マイクロ）グラビアコーター法等の塗工装置で塗布すればよい。特に、本発明における基材のカチオン化処理では、ブレードコーター法、サイズプレス法、（マイクロ）グラビアコーター法を用いることが、塗工・生産性の点から好ましい。

【００２７】

その後、例えば、熱風乾燥炉、熱ドラム等の方法を用いて乾燥して、基材表面のカチオン化処理を完了する。更に、必要に応じて、基材のカチオン化処理表面の平滑化、或いは表面強度を上げるために、カレンダー或いはスーパーカレンダー処理等を施してもよい。

【００２８】

本発明にかかる被記録媒体は、上記のようにして基材表面をカチオン化処理し、その基材の上に、少なくとも、下塗り層と、該下塗り層に積層した最表層のインク受容層を形成してなる。次に、下塗り層について説明する。

【００２９】

上記のようにして、その表面がカチオン化処理された、先に説明したような原紙や塗工紙からなる基材にそのまま下塗り層を設けてもよいが、必要に応じて、基材表面の平坦化や厚みを調整する目的でカレンダ処理を施してもよい。更に、基材裏面からの水や溶剤成分の蒸発や下塗り層の塗工性等を考慮すると、ＪＩＳ　Ｐ　８１１７で表される透気度が２０～５００秒の基材を使用することが好ましい。基材の透気度が上記範囲に満たない場合は、基材の緻密性が低いので、これを用いた被記録媒体に印字を行うと、インクの吸収により基材が膨潤して波打ちが発生し、銀塩写真に匹敵する質感が得られない場合がある。一方、基材の透気度が上記範囲を超えるものを用いた場合は、キャスト時に基材裏面からの水や溶剤成分が蒸発しにくくなり、良好な光沢面が得られなくなる場合がある。

【００３０】

上記したと同様な理由、及びキヤスト法によって得らる光沢低減防止を考慮すると、本発明においては、ステキヒトサイズ度（ＪＩＳ　Ｐ　８１２２）が２０～３００秒の範囲内、ベック平滑度（ＪＩＳ　Ｐ　８１１９）が１０～６０秒の範囲内にある基材を用いることが好適である。又、Ａ４版以上であっても腰のある銀塩写真同様の質感、高級感のある記録媒体を得るためには、坪量１４０～２００ｇ／m^2、ガーレー剛度（ＪＩＳ　Ｐ　８１２５、縦目）が３～１５ｍＮの基材を用いることが好ましい。本発明にかかる被記録媒体を製造する場合には、基材の有する特性値が上記範囲となるように、坪量、厚み、灰分、内添サイズ剤量、表面サイズ量を適宜に選択、調整された基材を用いることが好ましい。

【００３１】

本発明にかかる被記録媒体は、少なくともインク受容層側の基材表面が先に説明した方法等でカチオン化処理されており、少なくともインク受容層側に、下塗り層と、該下塗り層に積層した最表層のインク受容層を有するが、高速に且つ多量のインクを吸収できるインク吸収性能を有し、発色性に優れ、インク受容層のクラック発生が抑制された高品質画像の形成が可能なものとなる。特に、高湿下で画像を保持した場合に生じる恐れのある染料移動による画像劣化の発生、及び印刷画像掲示時の光による画像劣化の発生、が抑制され、且つ、印刷画像の経時安定性に優れたものとなる。

【００３２】

本発明者らの検討によれば、上記した効果の中でも特に、高湿下における画像劣化の発生に対する抑制効果、及び、光による画像劣化の発生に対する抑制効果は、インク受容層と、カチオン化処理した基材との間に下塗り層を設けることによって初めて得られる。上記のような構成を有する被記録媒体において、下塗り層の下にあるカチオン性物質が、高湿下において生じることの多い、インク受容層中に吸収されている染料移動による画像劣化の発生を抑制するメカニズムは定かではないが、本発明者らは、下記のように考えている。

【００３３】

先ず、基材表面をカチオン化処理し、下塗り層を積層した段階ではカチオン性物質は基材の表面近傍に局在化しており、下塗り層最表面には殆どカチオン性物

質は存在していないと思われる。しかし、その後に、下塗り層の塗工・乾燥、これに続く、最表層のインク受容層の塗工・乾燥、更に、最表層のインク受容層が湿潤状態、或いは再湿潤状態にある間に、加熱された鏡面に圧接して乾燥させて、光沢面を形成する間に、カチオン化処理に使用したカチオン性物質が被記録媒体全体に拡散し、即ち、下塗り層、最表層であるインク受容層、更には基材へと拡散して、被記録媒体全体にカチオン性物質が存在する状態になるものと考えられる。このため、高湿下に保持した場合において生じることの多かった、インク受容層中における染料移動が有効に抑制され、これによって生じていた画像劣化の発生が有効に抑制できたものと考えている。

【００３４】

これに対して、高湿下での、インク受容層中における染料移動による画像劣化の発生を抑制するために、カチオン性物質を、最表層であるインク受容層を形成する塗工液中に混合させることも考えられるが、本発明者らが検討した結果、アルミナ水和物に添加できる量はごく微量であり、高湿下での染料移動による画像劣化の発生を有効に抑制するまでには至らなかった。又、添加量によっては、塗工液作成段階で塗工液がゲル化或いは凝集してしまい、インク受容層を形成することができない場合もある。又、塗工液がゲル化或いは凝集しない場合は、インク受容層の形成は可能になるが、特に、印刷画像掲示時の光による画像劣化抑制の効果が、本発明にかかる構成とした場合と比較して、明らかに劣ったものとなる。本発明者らは、その原因は、先に説明したように、被記録媒体全体にカチオン性物質が存在する状態になる構成と異なり、上記の場合には、被記録媒体の最表層であるインク受容層中に、カチオン性物質が選択的に多く存在することになるためと考えている。

【００３５】

又、本発明と同様の効果を得るために、下塗り層を形成するための塗工液中にカチオン性物質を混合させることも考えられる。しかし、この場合には、上記の場合と同様に、アルミナ水和物とカチオン性物質が、ゲル化或いは凝集する可能性が非常に高いため、下塗り層に含まれるカチオン性物質の量によっては、最表層のインク受容層にクラックが入ったり、表面の光沢性が低下したりする場合が

ある。

【００３６】

従って、良好な光沢面を有し、特に高湿下に画像を保持した場合に生じる恐れのある染料移動による画像劣化の発生を抑制し、印刷画像掲示時の光によって生じる画像劣化の発生を抑制するためには、基材の少なくともインク受容層側をカチオン化処理し、且つ、少なくとも下塗り層に積層して最表層のインク受容層を設ける構成を要することを見いだした。

【００３７】

次に、本発明にかかる被記録媒体を構成する下塗り層の形成材料について説明する。該下塗り層は、顔料とバインダとを含む塗工液によって形成できるが、インク受容性を有するものとすることが好ましい。顔料としては、以下に挙げるものの中から選択される１種以上を用いることができる。例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、及び加水ハロサイト等の無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン粒子、マイクロカプセル粒子、尿素樹脂粒子、及びメラミン樹脂粒子等の有機顔料等が挙げられる。

【００３８】

バインダとしては、上記に挙げた顔料を結着し、被膜を形成する能力のある材料であって、且つ、本発明の効果を損なわない範囲のものであれば、特に制限はなく利用することができる。例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体；カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール又はその誘導体；ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレン－ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体等の共役重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共

重合体等のアクリル系重合体ラテックス；エチレン－酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス；或いは、これら各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；或いは、これら各種重合体にカチオン基を用いてカチオン化したもの、カチオン性界面活性剤にて重合体表面をカチオン化したもの、カチオン性ポリビニルアルコール下で重合し、重合体表面に該ポリビニルアルコールを分布させたもの、カチオン性コロイド粒子の懸濁分散液中で重合を行い、重合体表面に該粒子が分布しているもの；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂等の水性バインダ；ポリメチルメタクリレート等のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体樹脂；ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系バインダ等を挙げることができる。上記は、単独或いは複数を混合して用いることができる。

【００３９】

下塗り層を形成する方法としては、上記に挙げたような顔料及びバインダを含有する塗工液を、基材表面に塗工し、乾燥等することによって容易に得られる。この際、基材の、少なくともインク受容層側の表面に下塗り層を形成すればよいが、勿論、裏面側にも下塗り層を形成し、基材両面に下塗り層を形成してもよい。被記録媒体の環境カールの安定性を考慮すると、下塗り層は、基材の表裏面に設けることが好ましい。下塗り層の塗工量としては、基材であるセルロースパルプ等の表面繊維を十分に覆うために、乾燥塗工量が１０ｇ／m^2以上、更には１５ｇ／m^2以上とすることが好ましい。乾燥塗工量が１０ｇ／m^2未満では、基材のセルロースパルプ等の表面繊維を完全に覆うことが困難であり、光沢性に影響する場合が生じる。

【００４０】

又、下塗り層用の塗工液中のバインダ量は、顔料に対して、５～５０質量％になるようにすることが好ましい。バインダ量が上記範囲に満たない場合は、下塗り層にクラックが発生し易くなり、且つ下塗り層の機械的強度が不十分となり、粉落ちが生じ易くなる。上記範囲を超える場合は、インク溶媒の吸収性の低下やキャスト時の水分等の蒸発（基材裏面への蒸気の移動）が悪化する傾向がみられ

る。本発明においては、更に、必要に応じて下塗り層形成後、カレンダ処理を施してもよく、これによって基材／下塗り層の厚み調整を行うことができる。

【００４１】

本発明にかかる被記録媒体は、基材裏面からの水や溶剤成分の蒸発や、後述する第１及び第２の表面処理工程における塗工性（濡れ性）、その後に形成する最表層であるインク受容層の塗工性等を考慮すると、両面下塗り層付基材の透気度（ＪＩＳ　Ｐ　８１１７）が1，５００～５，０００秒程度となるようにすることが好ましい。又、ステキヒトサイズ度が１００～４００秒、ベック平滑度１００～５００秒となるように構成することが好適である。これらの特性は、下塗り層の材料組成や乾燥塗工量、又、カレンダ処理の有無等を適宜に制御することにより得ることができる。又、Ａ４版以上であっても腰のある銀塩写真同様の質感、高級感のある被記録媒体を得るためには、下塗り層付き基材の坪量として１６０～２３０ｇ／m^2、ガーレー剛度（ＪＩＳ　Ｐ　８１２５、縦目）が7～１５ｍＮになるように、基材及び下塗り層で調整するのが好ましい。

【００４２】

次に、上記のようにして得られる下塗り層に積層してインク受容層を形成する方法について説明する。この場合に、下塗り層に下記で説明するような２工程からなる表面処理を施した後、インク受容層を形成して被記録媒体を作製することが好ましい。又、その場合に行なう表面処理が、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上の化合物を含有する塗工液を下塗り層に塗工した後、該下塗り層を乾燥する第１の表面処理工程と、更に、該第１の表面処理工程後の下塗り層に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有する塗工液を塗工する第２の表面処理工程を有するものであることが好ましい。更に、このように表面処理を行なって、第２の表面処理工程で塗工した塗工液が湿潤状態にある間にインク受容層を形成することが好ましい。

【００４３】

上記の下塗り層の表面処理を行なう際に用いる、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有する塗工液としては、クラック発生の抑制能力の点からホウ砂（四ホウ酸ナトリウム）を含有するものを用いることが最も好まし

い。

【００４４】

本発明にかかる被記録媒体を作製するためには、下塗り層に上記したような表面処理を施した後、最表層であるインク受容層を形成する。以下、本発明にかかるインク受容層について説明する。インク受容層は、一般的には、下記に挙げるような顔料と、バインダとを含む塗工液を塗布することで形成できる。無機顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化マグネシウム等の無機顔料が挙げられ、有機顔料としては、例えば、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン粒子、マイクロカプセル粒子、尿素樹脂粒子、メラミン樹脂粒子等が挙げられる。本発明にかかる被記録媒体では、インク受容層の主成分として、上記した中でも、染料定着性、透明性、印字濃度、発色性、光沢性の点で特に好ましいアルミナ水和物を用いる。インク受容層を形成するための塗工液中におけるアルミナ水和物の含有率は、塗工液中に含有させる無機顔料の６０～１００質量％とすることが好ましい。アルミナ水和物の含有量がこの範囲に満たない場合は、上記アルミナ水和物に起因して得られる性能が低下する恐れがある。

【００４５】

アルミナ水和物としては、例えば、下記一般式により表されるものが好適に利用できる。

$$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n}\cdot mH_2O$$

（上記式中、ｎは０、１、２又は３の何れかを表し、ｍは０～１０、好ましくは０～５の範囲にある値を表す。但し、ｍとｎは同時に０にはならない。mH_2Oは、多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、ｍは整数又は整数でない値をとることができる。又、この種の材料を加熱するとｍは０の値に達することがあり得る。）

【００４６】

アルミナ水和物は一般的には、米国特許第４，２４２，２７１号明細書、同４

，２０２，８７０号明細書に記載されているような、アルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解を行う方法、又、特公昭５７－４４７６０５号公報等に記載されている、アルミン酸ナトリウム等の水溶液に硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の水溶液を加えて中和を行う方法、等の公知の方法で製造することができる。

【００４７】

本発明において好適なアルミナ水和物としては、Ｘ線回折法による分析でベーマイト構造若しくは非晶質を示すアルミナ水和物であって、特に、特開平７－２３２４７３号公報、特開平８－１３２７３１号公報、特開平９－６６６６４号公報、特開平９－７６６２８号公報等に記載されているアルミナ水和物が挙げられる。

【００４８】

尚、Rocekら（Collect Czech Chem Commun.,56巻、p1253～1262、1991年）は、アルミニウム水和物の細孔構造は、析出温度、溶液ｐＨ、熟成時間、表面活性剤等に影響されることを報告しており、上記アルミナ水和物は、その製造過程において細孔物性の調整がなされる。その際に、インク受容層が、後述する好適なＢＥＴ比表面積、細孔容積を満たすものとなるようにするためには、細孔容積が０．１～１．０cm^3／ｇ、ＢＥＴ比表面積が４０～５００m^2／ｇに調整されたアルミナ水和物を用いることが好ましい。アルミナ水和物の細孔容積、ＢＥＴ比表面積が上記範囲外であると、形成されるインク受容層の細孔容積、ＢＥＴ比表面積を、後述する好ましい範囲内に調整することが困難になる場合がある。尚、アルミナ水和物の細孔容積、ＢＥＴ比表面積の値は、窒素吸着脱離法により求められる。

【００４９】

又、本発明において好適なアルミナ水和物の形状としては、平板状で、平均アスペクト比が３～１０、平板面の縦横比０．６～１．０であるものが好ましい。アスペクト比の定義は、特公平５－１６０１５号公報に記載されている方法で求めることができる。上記アスペクト比は、粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で示す。ここで「直径」とは、アルミナ水和物を顕微鏡又は電子顕微鏡で観察し

たときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。上記平板面の縦横比は、アスペクト比と同様に、粒子を顕微鏡で観察して平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比である。平均アスペクト比が上記範囲を満たさないアルミナ水和物を使用した場合は、形成したインク受容層の細孔分布範囲が狭くなる恐れがある。又、上記範囲を超えるものを使用する場合は、アルミナ水和物の粒子径を揃えて製造するのが困難になる恐れがある。縦横比が上記範囲を満たさないものを使用する場合も、同様にインク受容層の細孔径分布が狭くなる。

【００５０】

文献（Rocek J.,et al.、Applied Catalysis、74巻、ｐ29～36、1991年）にも記載されているように、アルミナ水和物の中には、繊毛状とそうでない形状のものがあることが一般に知られている。本発明者らの知見によれば、同じアルミナ水和物であっても、平板状のアルミナ水和物の方が、繊毛状のものよりも分散性がよい。又、繊毛状のアルミナ水和物の場合は、塗工時に下塗り層表面に対して平行に配向する傾向がみられ、形成される細孔が小さくなる場合があり、このためにインク受容層のインク吸収性が小さくなることがある。これに対して、平板状のアルミナ水和物を用いた場合は、塗工により配向する傾向は小さく、このため形成されるインク受容層の細孔の大きさや、インク吸収性への影響は少ない。更に、リウェット法でインク受容層を湿潤状態にさせてキャストを行う場合には、配向する傾向の小さい平板状アルミナ水和物の方が水分の吸収性がよいので、再湿液が浸透し易いため、インク受容層が膨潤し、アルミナ水和物粒子の再配列が起こり易い。従って、高い光沢性を得ることができる。又、効率よく再湿液が浸透するので、キャスト時の生産効率も高くなる。

【００５１】

インク受容層を形成する顔料の一つとして、シリカ等の板状ではないものを用いることもできるが、得られる画像の光沢性を高くするということにおいては、上記のことから、板状のアルミナ水和物を用いることが好ましい。

【００５２】

インク受容層を形成するための塗工液に使用するバインダとしては、ポリビニ

ルアルコールを用いることが好ましい。ポリビニルアルコールとしては、アルミナ水和物等の顔料の結着性の点から、ケン化度７０％以上、より好ましくは、８０％以上のものが好ましく、又、重合度としては、５００以上のものを使用することが好ましい。ポリビニルアルコールの含有量としては、アルミナ水和物に対して、５～２０質量％になるようにするのが好ましい。ポリビニルアルコールの含有量が上記範囲に満たない場合は、インク受容層にクラックが発生し易くなり、又、インク受容層の機械的強度が不十分となり、粉落ちが生じ易くなる。一方、上記範囲を超える場合は、インク吸収性の低下（例えば、インクが溢れ、画像に滲みの発生）や、インク染料の吸着性の低下が生じる恐れがあるので好ましくない。更に、高温高湿下においても十分なインク吸収性を得るためには、ポリビニルアルコールの含有量を５～１５質量％の範囲とすることが好ましい。

【００５３】

本発明において使用するインク受容層を形成するためのバインダとしては、上記したポリビニルアルコールの他、下塗り層に使用できるものとして先に説明したと同様のバインダを用いることができる。この場合も、バインダの含有量が、アルミナ水和物に対して、５～２０質量％になるようにするのが好ましい。先に述べたと同様に、上記範囲に満たない場合は、インク受容層にクラックが発生し易くなり、且つインク受容層の機械的強度が不十分となる。一方、上記範囲を超える場合は、インク吸収性の低下やインク染料の吸着性の低下が生じる恐れがあるので好ましくない。更に、本発明においては、バインダ中におけるポリビニルアルコールの含有率を７０質量％以上とすることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、インク受容層にクラックが発生し易くなるので好ましくない。

【００５４】

上記のようにして形成するインク受容層の形成材料中に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有させることは、インク受容層のクラック発生の抑制という点から極めて有効である。この際に用いることのできるホウ酸としては、オルトホウ酸（H_3BO_3）だけでなく、メタホウ酸や次ホウ酸等が挙げられる。ホウ酸塩としては、上記ホウ酸の水溶性の塩であることが好ましく、具体的には、例えば、ホウ酸のナトリウム塩（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$、ＮａＢ

O_2・４H_2O等）や、カリウム塩（$K_2B_4O_7$・５H_2O、KBO_2等）等のアルカリ金属塩、ホウ酸のアンモニウム塩（$NH_4B_4O_9$・３H_2O、NH_4BO_2等）、ホウ酸のマグネシウム塩やカルシウム塩等のアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。

【００５５】

塗工液の経時安定性と、クラック発生の抑制効果の点からホウ酸を用いることが好ましい。又、その使用量としては、インク受容層中のポリビニルアルコールに対して、ホウ酸固形分１．０～１５．０質量％の範囲で用いることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、クラックが発生する場合があり、又、上記範囲を超える場合は、塗工液の経時安定性が低下するため好ましくない。即ち、生産する場合においては、塗工液を長時間に渡って使用するので、ホウ酸の含有量が多いと、その間に塗工液の粘度の上昇や、又、ゲル化物の発生が起こり、塗工液の交換やコーターヘッドの清掃等が頻繁に必要となり、生産性が著しく低下してしまう。

【００５６】

以上のようにして形成されるインク受容層は、高インク吸収性、高定着性等の本発明の所期の目的及び効果を達成する上から、その細孔物性が、下記の条件を満足するものであることが好ましい。インク受容層の細孔容積が、０．１～１．０cm^3／ｇの範囲内にあることが好ましい。即ち、細孔容積が、上記範囲に満たない場合は、十分なインク吸収性能が得られず、インク吸収性の劣ったインク受容層となり、場合によってはインクが溢れ、画像に滲みが発生する恐れがある。一方、上記範囲を超える場合は、インク受容層に、クラックや粉落ちが生じ易くなるという傾向がある。又、インク受容層のＢＥＴ比表面積は、２０～４５０m^2／ｇであることが好ましい。上記範囲に満たない場合、十分な光沢性が得られない場合があり、又、ヘイズが増加するため（透明性が低下するため）、画像が、白もやがかかったようになる恐れがある。更に、この場合には、インク中の染料の吸着性の低下を生じる恐れもあるので好ましくない。一方、上記範囲を超えると、インク受容層にクラックが生じ易くなるので好ましくない。尚、細孔容積、ＢＥＴ比表面積の値は、窒素吸着脱離法により求められる。

【００５７】

又、インク受容層を形成する場合には、インク吸収性を考慮して、その乾燥塗工量が３０ｇ／ｍ^{2}より多く５０ｇ／ｍ^{2}以下となるようにすることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、特に、シアン、マゼンタ、イエローの３色のインクに、ブラックインクの他、複数の淡色インクが加えられているようなプリンタに用いた場合に、十分なインク吸収性が得られず、即ち、インク溢れが生じ、ブリーディングとなる場合が発生したり、下塗り層にまでインク染料が拡散し、印字濃度が低下する場合があるので好ましくない。一方、上記範囲を超える場合には、クラックの発生を抑え切れないことが生じる恐れがある。更には、その乾燥塗工量が３０ｇ／ｍ^{2}より多く４５ｇ／ｍ^{2}以下となるようにすることが好ましい。即ち、３０ｇ／ｍ^{2}より多くすると、高温高湿環境下においても十分なインク吸収性を示すインク受容層が得られるので好ましく、乾燥塗工量を４５ｇ／ｍ^{2}以下とすると、インク受容層の塗工ムラが生じにくくなる。

【００５８】

本発明にかかる被記録媒体を製造する場合の好適な方法について、以下、説明する。先ず、インク受容層を形成する場合に使用する塗工液の調製においては、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上をアルミナ水和物分散液と混合し、得られた混合液と、バインダであるポリビニルアルコール水溶液とを塗工の直前で混合して塗工液とするミキシング装置を使用することが好ましい。このようにすれば、製造工程中に生じる塗工液粘度の経時的上昇やゲル化を低減することができるので、生産効率の向上を図ることができる。上記で使用するアルミナ水和物分散液中のアルミナ水和物の固形分濃度は、１０～３０質量％であることが好ましい。上記範囲に満たない場合は、アルミナ水和物分散液の粘度が低いため、インク受容層用の塗工液の粘度も低くなり、且つ塗工液の固形分濃度も低下してしまうので、必要な乾燥塗工量を得るのが困難になる場合がある。一方、上記範囲を超える場合は、アルミナ水和物分散液の粘度が高くなり、インク受容層の粘度も高くなるので、塗工性に問題が生じる場合がある。

【００５９】

先に説明した下塗り層や、上記のインク受容層を形成する際に使用する塗工液

中には、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、浸透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、耐水化剤、染料定着剤等を、必要に応じて適宜に含有させることができる。

【００６０】

先に説明したように、本発明においては、インク受容層を下塗り層に積層させて形成するが、その場合に下塗り層に２工程からなる表面処理を行なうことが好ましい。第１の表面処理工程で用いられるホウ酸、ホウ酸塩としては、上記したインク受容層に含有させるものと同様のものを用いることができるが、クラック発生の抑制効果の点から、ホウ砂（四ホウ酸ナトリウム）を用いることが最も好ましい。第１の表面処理工程で用いる塗工液は、例えば、ホウ砂固形分換算で０．０５～２．０ｇ／m^2の乾燥塗工量となるようにするのが好ましい。上記範囲に満たない場合は、クラックが発生する場合があり、又、上記範囲を超える場合は、キャスト工程において、点状の表面（キャスト面）欠陥が生じ易くなり、均質で良好な光沢面を得られない場合がある。点状等の欠陥は、ポリビニルアルコール及び／又はアルミナ水和物と、ホウ酸及び／又はホウ酸塩との架橋反応等の相互作用が進み過ぎてインク受容層塗膜が硬くなり、キャスト性が低下するために生じるものと推察している。

【００６１】

第１の表面処理工程では、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有する塗工液、例えば、ホウ砂の５％水溶液を下塗り層上に塗工後、乾燥を行なう。上記塗工液には、必要に応じて脱泡のためにアルコール等の溶剤を含有させてもよい。

【００６２】

第１の表面処理工程は、乾燥塗工量が少ないので、塗工及び乾燥速度をかなり速くすることが可能であり、例えば、毎分５０～２００ｍでの処理が可能である。インク受容層に十分なインク吸収性を付与するために、本発明においては、上記のような方法を用いることで、乾燥塗工量の多いインク受容層を形成するが、かかる方法の他に、インク受容層を多層にすることで、乾燥塗工量の多いインク

受容層を形成する方法もある。しかし、以上述べたように、上記した下塗り層への第１の表面処理工程は、処理速度が極めて速いので、インク受容層を多層形成する方法よりも高い生産効率が達成できる。

【００６３】

上記した第１の表面処理工程に続いて行なう第２の表面処理工程は、第１の表面処理工程によって表面処理した下塗り層上に施されるもので、第１の表面処理の場合と同様に、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有する塗工液を塗工して行なう第２の表面処理では、塗工後乾燥せずに、即ち、下塗り層をある程度の湿潤状態のままにしておき、そこにインク受容層を塗工するようにすることが好ましい。勿論、下塗り層を乾燥した後、その上にインク受容層を塗工してもよいが、この場合には、インク受容層用の塗工液のゲル化速度、或いは、架橋速度が速くなり、十分にレベリングしない状態で塗工液の粘度が上昇するので、塗工面が好ましくない状態となる恐れがある。

【００６４】

第２の表面処理工程で用いるホウ酸或いはホウ酸塩としては、先に説明したインク受容層や、第１の表面処理工程で使用するものと同様のものを用いることができるが、インク受容層のゲル化速度或いは架橋速度、インク受容層用の塗工液の粘度変化及びクラック発生の抑制効果の点から、ホウ砂を用いることが好ましい。第２の表面処理工程で用いる塗工液は、第１の表面処理済みの下塗り層に、丁度溢れなく浸透する程度の塗工量とすることが好ましい。第１の表面処理済みの下塗り層の吸収性にも因るが、第２の表面処理工程での塗工液の溢れが多いと、インク受容層を形成する場合に、インク受容層用の塗工液の塗工時に、該塗工液が第２の表面処理工程で用いた塗工液の溢れにより浮動してしまうことが起こる場合があるので、好ましくない。

【００６５】

更に、第２の表面処理工程で使用する塗工液は、ホウ砂固形分換算で０．０５～２．０ｇ／m^2の乾燥塗工量になるように、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上の固形分濃度を調整することが好ましい。上記乾燥塗工量範囲に満たない場合は、クラックが発生することがあり、又、上記範囲を超える場

合は、インク受容層のゲル化速度或いは架橋速度が速くなり過ぎ、インク受容層の形成用塗工液の粘度上昇が激しく、インク受容層の塗工に支障が生じる恐れがある。又、インク受容層の表面に光沢面を形成するキャスト処理において、点状等の欠陥が生じ易くなり、均質な光沢面が得られない場合がある。

【００６６】

第２の表面処理工程では、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有する塗工液、例えば、ホウ砂の５％水溶液を用い、これを第１の表面処理済み下塗り層上に塗工する。上記塗工液には、必要に応じて脱泡のためにアルコール等の溶剤を含有させてもよい。

【００６７】

上記した製造方法によって得られる被記録媒体において、インク受容層のクラックの発生が抑制される機構については明らかではないが、本発明者らは、下記に挙げる現象に起因するものと考えている。先ず、下塗り層の表面処理に用いるホウ酸やホウ酸塩と、インク受容層用塗工液中のポリビニルアルコールとの作用、即ち、ゲル化及び／又は架橋反応により、（１）ポリビニルアルコールの下塗り層への浸透が抑制され、それ故、インク受容層内のバインダを比較的均一に分布させることができること、更に、インク受容層形成時の乾燥段階において、（２）ゲル化及び／又は架橋反応が起きて粘度上昇するため、塗工液の動きを低減することができること、等によるものと推察している。又、特にインク受容層の形成材料にアルミナ水和物を用いているので、アルミナ水和物と、ホウ酸やホウ酸塩との架橋反応により、いわゆる無機ポリマーが形成されることも推定される。即ち、ホウ酸やホウ酸塩と、アルミナ水和物及びポリビニルアルコールとの相互作用が、インク受容層のクラック抑制に働いているものと推察している。

【００６８】

又、本発明者らの検討によればインク受容層の形成材料中や、下塗り層に塗工される第一及び第二の表面処理工程に用いるホウ酸やホウ酸塩の量が、先に説明した種々の範囲内で、且つ多いほどインク吸収性の向上がみられた。この理由は定かではないが、インク受容層等のバインダに好適に用いられるポリビニルアルコールは、インクに使用されている溶媒（水等）によって僅かに溶解すると思わ

れるが、ポリビニルアルコールと、ホウ酸やホウ酸塩との架橋反応によって、その僅かな溶解も殆どなくなり、この結果、インク受容層に形成されている細孔の減少が生じなくなるためと推察している。但し、インク吸収性が向上すると、画像濃度は低下する傾向がみられるので、インク吸収性と画像濃度とを考量して、ホウ酸、ホウ酸塩の量を適宜決定する必要がある。

【００６９】

上記で説明した下塗り層、インク受容層、表面処理工程における各塗工液の塗工は、前記したような適正塗工量が得られるように、例えば、各種ブレードコーター、ロールコーター、エアーナイフコーター、バーコーター、ロッドブレードコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、エクストルージョン方式を用いたコーター、スライドホッパー方式を用いたコーター、サイズプレス等の各種塗工装置を適宜選択して用い、オンマシン、オフマシンで塗工される。

【００７０】

塗工後の乾燥には、例えば、直線トンネル乾燥機、アーチドライヤー、エアループドライヤー、サインカーブエアフロートドライヤー等の熱風乾燥機、赤外線、加熱ドライヤー、マイクロ波等を利用した乾燥機等を、適宜選択して用いることができる。

【００７１】

本発明にかかる被記録媒体は、上記のようにしてインク受容層を形成した後、下記のような方法を用いることで、インク受容層の表面に光沢面を形成することが好ましい。このようにすれば、光沢のある写真調画像の形成が可能な被記録媒体が得られる。光沢面を形成する方法としてはキャスト法を用いることができ、特に、リウェットキャスト法を適用することが好ましい。

【００７２】

キャスト法とは、湿潤状態、又は可塑性を有している状態にあるインク受容層を、加熱された鏡面状のドラム（キャストドラム）面に圧着し、圧着した状態で乾燥し、その鏡面をインク受容層表面に写し取る方法であり、以下の３つの代表的方法がある。即ち、塗工液を過剰に基材に塗工し、プレスロールとキャストドラムの間で絞るようにして適正塗工量にした後、そのまま加熱されているキャス

トドラムに圧着して乾燥する直接法、基材に塗工された塗工液を一度乾燥、又は半乾燥状態にした後、水を主成分とする再湿液によりインク受容層を可塑性を有した状態（湿らせた状態）に戻し、その後に加熱されているキャストドラムに圧着して乾燥するリウェット法（間接法）、基材に塗工された塗工液をある程度乾燥し、続いて酸等の凝固剤で処理した後、流動性のないゲル状態で、加熱されているキャストドラムに圧着して乾燥する凝固法である。

【００７３】

これらのキャスト法は、何れも、写真調画像の形成が可能な被記録媒体を製造する場合に利用できるが、製造速度という点において、リウェット法が、他２種の方法に比べはるかに速くなるので好ましい。又、本発明にかかる被記録媒体は、そのインク受容層にアルミナ水和物が用いられているが、この場合には、特にリウェットキャスト法を行うことによって、高光沢性が得られるので、より好ましい。

【００７４】

リウェットキャスト法で用いる再湿液には、水を主成分とし、これに、例えば、アンモニウム塩、ポリアミド樹脂、ヘキサメタリン酸等のリン化合物、アミド化合物、フッ化物、硫酸亜鉛、蟻酸カルシウム等を添加したものを用いることが好ましい。

【００７５】

キャスト法で使用するキャストドラムは、一般のキャストコート紙の製造条件と同様に、本発明においても、その表面粗度、表面温度、直径、線圧、速度を適宜選択することが可能であるが、ドラムの表面温度を、８０～１２０℃としておくことが好ましい。この範囲に満たない場合には、光沢面の光沢性が低下する可能性があり、この範囲を超える場合は、キャストドラムに圧着されたインク受容層が急激に加熱されて、沸騰され易くなる傾向がある。沸騰が起こると、インク受容層は、キャストドラムと完全に密着することができなくなり、キャストドラムの鏡面の写し取りが不十分となり、光沢面が著しく損なわれる場合がある。

【００７６】

本発明にかかる被記録媒体を製造する場合には、更に、基材裏面（下塗り層の

形成された面の反対側の面）に裏面層の形成工程を加え、裏面層を有する被記録媒体を製造してもよい。裏面層を形成することは、印字前や印字後において生じるカール低減のためには有効である。

【００７７】

この場合に形成する裏面層は、顔料とバインダを含む層であり、先に説明した下塗り層やインク受容層の形成に用いる塗工液と同様の、顔料やバインダを用いることができる。被記録媒体の印字前、印字後のカール発生の抑制効果を考慮すると、吸湿時に、基材表面側の下塗り層及び／又はインク受容層と同様の収縮を生じるものが好ましく、下塗り層やインク受容層と同系統の顔料やバインダを用いることが好ましい。特に、厚めの層であるインク受容層の形成材料と同系統の、顔料やバインダを用いることがより好ましい。裏面層の乾燥塗工量も、印字前、印字後のカール発生の抑制効果を考慮すると、１０ｇ／m^2以上とすることが好ましい。裏面層の塗工は、先に説明した、下塗り層、インク受容層、下塗り層の表面処理における、塗工及び乾燥と同様の方法で行うことができる。

【００７８】

更に、本発明にかかる被記録媒体を製造する場合には、必要に応じて、上記した裏面層と基材の間に、前記した下塗り層のような別層を設けてもよい。この場合には、裏面側にも光沢面を形成することが可能となり、両面光沢媒体を得ることができる。又、裏面層、又は裏面層及び／又は別層に印字性能を付与すれば両面印字も可能となる。

【００７９】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。尚、文中「部」及び「％」は特に断りのない限り質量基準である。

【００８０】

＜実施例１＞

〔基材の作成〕

濾水度４５０ｍｌＣＳＦ（Canadian Standard Freeness）の、広葉樹晒しクラ

フトパルプ（ＬＢＰＫ）６７部、濾水度４８０ｍｌＣＳＦの、針葉樹晒しクラフトパルプ（ＮＢＰＫ）８部からなるパルプスラリーに、紙力剤（ＲＢ－１５１、ハリマ化成製）０．４部、硫酸アルミニウム２部を添加して、パルプスラリーのｐＨを７．８に調整し、基材を作成した。

【００８１】

〔基材のカチオン化処理〕

得られた基材のインク受容層を設ける側の表面に、ベンジル基を有する下記のようにして得たカチオン化樹脂を乾燥後の付着量が１ｇ／m^2となるように基材表面を処理した。上記のカチオン化樹脂には、メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド６０％水溶液５０．６ｇと、アクリルアミド４０％水溶液２．２２ｇをイオン交換水１４０ｇに溶かし、窒素を吹き込みながら７０℃まで加熱し、２，２’アゾビス（２－アミジノプロパン）ヒドロクロライド０．１％水溶液１０ｇを加え、８５℃で２時間反応させて合成したものを使用した。

【００８２】

〔下塗り層用塗工液の作製〕

上記したカチオン化処理済みの基材の両面に、下記のようにして調製した塗工液を用いて下塗り層を形成した。カオリン（ウルトラホワイト９０、Ｅｎｇｅｌｈａｒｄ社製）／酸化亜鉛／水酸化アルミニウムの重量比６５／１０／２５からなる填量が１００質量部含まれた、市販のポリアクリル酸系分散剤０．１質量部からなる固形分濃度７０％のスラリーに、市販のスチレン－ブタジエン系ラテックス７質量部を添加して、固形分６０％になるように調製し、下塗り層用の塗工液とした。

【００８３】

〔下塗り層用塗工液の塗工〕

次に、上記で得た塗工液を、乾燥塗工量１５ｇ／m^2になるように、ブレードコータで基材の両面に塗工し、乾燥した。その後、マシンカレンダー仕上げをし（線圧１５０ｋｇｆ／ｃｍ）、坪量１８５ｇ／m^2、ステキヒトサイズ度３００秒、透気度３０００秒、ベック平滑度１８０秒の基材を得た。かかる基材は、片

面がカチオン化処理され、その上に下塗り層が設けられ、両面に下塗り層を有する基材である。

【００８４】

〔下塗り層への表面処理〕

上記のようにして形成した下塗り層に対して、以下の第１の表面処理を行った。第１の表面処理に使用した塗工液には、３０℃に加温した５％のホウ砂水溶液を用いた。そして、この塗工液をグラビアコータで、乾燥塗工量０．４ｇ／m^2になるように毎分６０ｍで下塗り層上に塗工し、その後、６０℃の温度で乾燥した。

【００８５】

次に、第１の表面処理済みの下塗り層に対して第２の表面処理を行なった。第２の表面処理は、上記第１の表面処理に用いたと同様の３０℃に加温した５％のホウ砂水溶液を塗工液に用い、エアナイフコータでウェットの塗工量１０ｇ／ｍ２（乾燥させた場合の塗工量は０．５ｇ／m^2）になるように、毎分３０ｍで塗工した。この塗工量は、目視で観察した場合に、下塗り層上に塗工液が溢れることなく、丁度含浸された状態であった。

【００８６】

〔インク受容層用塗工液の作製〕

上記第２の表面処理における塗工液を塗工後、即ち、塗工液が下塗り層に含浸されてすぐそのままの状態で、以下のようにして下塗り層上にインク受容層を形成した。

先ず、インク受容層を形成するための塗工液を、下記の手順で作製した。アルミナ水和物ＡとしてDisperal　ＨＰ１３（サソール社製）を用い、純水に固形分が５質量％になるように分散させ、次いで、これに塩酸を加えてｐＨを４に調整して、しばらく攪拌した。その後、この分散液を攪拌しながら９５℃まで昇温し、その温度で４時間保持した。そして、この温度を保持したまま苛性ソーダでｐＨを１０に調整し、１０時間攪拌を行ない、その後、分散液の温度を室温に戻してｐＨを７～８に調整した。更に脱塩処理を行い、続いて酢酸を添加して解膠処理してコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを乾燥して得たアルミナ水和

物Ｂを X 線回折により測定したところ、ベーマイト構造を示すもの（擬ベーマイト）であった。又、この時のＢＥＴ比表面積は１４３ｇ／m^2、細孔容積は０．８ｃm^3／ｇであった。電子顕微鏡での観察では、平板状であり、平均アスペクト比は７．５、縦横比は０．７であった。

【００８７】

一方、ポリビニルアルコールＰＶＡ１１７（（株）クラレ製）を純水に溶解して、固形分９質量％の水溶液を得た。そして、上記で得たアルミナ水和物Ｂのコロイダルゾルを濃縮して２２．５質量％の分散液を作製し、そこに３％ホウ酸水溶液を、アルミナ水和物Ｂの固形分に対してホウ酸固形分換算で０．５０質量％となるように添加した。その後、得られたホウ酸含有アルミナ水和物分散液と、先に調製したポリビニルアルコール水溶液を、スタティックミキサでアルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分との比が１００：８になるように混合して、インク受容層用塗工液を調製した。

【００８８】

〔インク受容層用塗工液の塗工〕

上記のようにして調製したインク受容層用塗工液は、ホウ酸含有アルミナ水和物分散液と、ポリビニルアルコール水溶液を混合した直後のものを用い、これをダイコータで、カチオン化処理がされている側の下塗り層上に、乾燥塗工量で３５ｇ／m^2となるように毎分３０ｍで塗工し、その後１７０℃で乾燥してインク受容層を形成した。

【００８９】

〔裏面層の形成〕

更に、基材のインク受容層を形成したのとは反対の面の下塗り層上に、以下のようにして裏面層を形成した。アルミナ水和物としてDisperal　ＨＰ１３／２（サソール社製）を純水に固形分が１８質量％になるように分散させ、その後、遠心分離処理を施した。この分散液と、インク受容層の形成に用いたと同様のポリビニルアルコール水溶液とを、スタティックミキサでアルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分の比が１００：９になるように混合した後、直にダイコータで乾燥塗工量で２３ｇ／m^2になるように毎分３５ｍで塗工し、１７０℃

で乾燥して裏面層を形成した。

【００９０】

〔光沢面の形成〕

以上のようにしてインク受容層及び裏面層を形成した塗工済み原反（基板）のインク受容層側の表面に対して、下記のようにして光沢面を形成した。先ず、リウェットキャスト法を施すため、上記原反に、再湿液としての水を均一に付与して少なくともインク受容層を湿潤させた。そして、この湿潤状態のまま、１００℃に加熱した鏡面を有するキャストドラムに圧着させて毎分３０ｍで乾燥を行い、本実施例の片面が光沢処理された被記録媒体を得た。これを、被記録媒体１とした。

【００９１】

<実施例２>

カチオン化処理を、乾燥後の付着量が３ｇ／m^2となるように処理した他は、実施例１と同様にして被記録媒体２を調製した。

【００９２】

<実施例３>

カチオン化処理を、乾燥後の付着量が５ｇ／m^2となるように処理した他は、実施例１と同様にして被記録媒体３を調製した。

【００９３】

<実施例４>

カチオン化処理を、乾燥後の付着量が０．５ｇ／m^2となるように処理した他は、実施例１と同様にして被記録媒体４を調製した。

【００９４】

<実施例５>

カチオン化処理を、乾燥後の付着量が０．２ｇ／m^2となるように処理した他は、実施例１と同様にして被記録媒体５を調製した。

【００９５】

<実施例６>

カチオン化処理を、カチオン性樹脂（商品名：サンフィックスＰＡＣ－７００

コンク、三洋化成工業（株）製）とした他は、実施例１と同様にして被記録媒体６を調製した。

【００９６】

<比較例１>

カチオン化処理を、行わなかった以外は、実施例１と同様にして被記録媒体７を調製した。

【００９７】

<比較例２>

カチオン化処理を行わずに、実施例２で用いたカチオン化処理用のカチオン性樹脂を、下塗り層用の塗工液中に、固形分比で（カチオン性樹脂／下塗り層固形分）＝５／１００となるように混合して含有させた以外は、実施例１と同様にして被記録媒体８を調製した。

【００９８】

<比較例３>

カチオン化処理を行わずに、実施例２で用いたカチオン化処理用カチオン性樹脂を、インク受容層用塗工液中に、固形分比で（カチオン性樹脂／インク受容層固形分）＝５／１００となるように混合させた。しかし、インク受容層用塗工液が、ゲル化・凝集を起こしてしまい、被記録媒体を調製することができなかった。

【００９９】

（評価）

上記で得られた実施例及び比較例の被記録媒体１～８についての評価を、下記の方法及び基準で行なった。その評価結果を表１にまとめて示した。

【０１００】

〔表面性〕

目視による観察で、インク受容層表面のクラック発生の有無を確認した。

【０１０１】

〔鏡面光沢度〕

光沢度測定器（商品名：ＶＧ２０００、日本電色工業（株）製）で、２０度と

７５度の鏡面光沢を測定した。

【０１０２】

〔画像の耐湿性１〕

ＢＪＦ９００（商品名：キヤノン（株）製）を用いて、被記録媒体１～８に形成したブルーベタ部（シアン１００％＋マゼンタ１００％）上に、白文字で「○△□」と印刷し、得られた印刷物を２３℃／８０％の環境下に７日放置した。放置後、白文字部が残っているものをＡ、白文字が判読不能のものをＣ、その中位のものをＢと評価した。

【０１０３】

〔画像の耐湿性２〕

画像を形成した被記録媒体の放置環境を３０℃／８０％環境下にした他は、上記の〔耐湿性１〕と同様の方法及び基準で評価した。

【０１０４】

〔画像の耐光性〕

ＢＪＦ９００（商品名：キヤノン（株）製）を用いて、被記録媒体１～８に、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの３ｃｍ四方の各１００％印字部をそれぞれ印刷し、得られた印刷物に対して、耐光性試験機（商品名：Ｃｉ－４０００、ATLAS ELECTRIC DEVICE COMPANY製）にて加速劣化試験を行った。耐光性試験機の設定条件は、ブラックパネル温度：５５℃、照度：０．３９Ｗ／m^2、槽内温度：４５℃、槽内湿度：６０％ＲＨ、試験時間２４時間とした。そして、耐光性試験前後の印刷物の画像濃度を測定し、残存率を以下のように計算して求めた。この際の画像濃度は、マクベス反射濃度計（商品名：ＲＤ－９１８、Kollmorgen Corporation製）を用いて測定した。

$$残存率（\%）＝\frac{（試験後の画像濃度）}{（試験前の画像濃度）}\times 100$$

【０１０５】

表１：評価結果

	表面性	鏡面光沢度		耐湿性1	耐湿性2	耐光性（残存率％）			
		20度	75度			ブラック	シアン	マゼンタ	イエロー
実施例1	無	35	74	A	A	77	94	78	81
実施例2	無	30	72	A	A	76	93	76	81
実施例3	無	28	68	A	A	70	90	70	78
実施例4	無	34	74	A	A	77	94	78	81
実施例5	無	34	73	A	B	78	95	80	81
実施例6	無	33	73	A	A	76	92	77	80
比較例1	無	33	74	C	C	80	96	84	81
比較例2	無	25	65	B	B	77	93	74	78
比較例3	－	－	－	－	－	－	－	－	－

【０１０６】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、高速に且つ多量のインクを吸収できるインク吸収性能を有し、発色性に優れ、インク受容層のクラック発生が抑制された高品質画像の形成が可能な、生産性に優れる被記録媒体、及び該被記録媒体の製造方法が提供される。又、本発明によれば、とりわけ、高湿下に画像を保持した場合に生じる傾向があった染料移動による画像劣化の発生、及び印刷画像掲示時の光による画像劣化の発生が抑制され、且つ、印刷画像の経時安定性に優れた被記録媒体、及び被記録媒体の製造方法が提供される。

【書類名】　要約書

【要約】

【課題】　高速に且つ多量に吸収するインク吸収能を有し、発色性に優れ、インク受容層のクラック発生が抑制され、特に、高湿下に画像を保持した場合に生じる傾向があった染料移動による画像劣化の発生、及び印刷画像掲示時の光による画像劣化の発生が抑制され、且つ、印刷画像の経時安定性に優れ、生産性にも優れるインクジェット用被記録媒体、及び被記録媒体の製造方法の提供。

【解決手段】　基材に一以上の層が積層され、その最表層としてアルミナ水和物を含有するインク受容層を有するインクジェット用被記録媒体において、少なくともインク受容層側の基材表面がカチオン化処理され、且つ、該カチオン化処理された側に下塗り層を有し、該下塗り層に積層して最表層のインク受容層が設けられているインクジェット用被記録媒体、及び被記録媒体の製造方法。

【選択図】　なし

特願２００２－１６２９１０

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　　　　　［０００００１００７］

１．変更年月日　　１９９０年　８月３０日
　　［変更理由］　　新規登録
　　　　住　所　　東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
　　　　氏　名　　キヤノン株式会社